

PAT-NO: JP401133988A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01133988 A

TITLE: PRODUCTION OF RETICULAR SILICA WHISKER-POROUS  
CERAMIC  
COMPOSITE

PUBN-DATE: May 26, 1989

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

ANDO, MIGIWA

KATO, TAKASHI

AOKI, HIDEYASU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

NGK SPARK PLUG CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP62290725

APPL-DATE: November 19, 1987

INT-CL (IPC): C04B038/00, B01J021/08

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the title composite having excellent porosity, pressure withstanding property, strength, etc., and appropriate for a filter medium, etc., by impregnating a porous ceramic with metallic silicon powder, and sintering the ceramic in the reducing gas contg. oxygen, steam, or hydrogen peroxide.

CONSTITUTION: Ceramic powder (e.g., alumina powder), polystyrene beads, and water are mixed, and the mixture is formed and sintered to produce a porous ceramic. The porous ceramic is dipped in a slurry wherein metallic silicon

powder is dispersed in a chamber, the chamber is evacuated, and the matrix of the porous ceramic is impregnated with the metallic silicon powder. The formed product is then sintered in the reducing atmospheric gas (e.g., gaseous hydrogen) contg. oxygen having  $\leq 25^{\circ}\text{C}$  dew point, steam, or hydrogen peroxide, and a reticular silica whisker-porous ceramic composite is obtained.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A)

平1-133988

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>C 04 B 38/00  
B 01 J 21/08

識別記号

3 0 3

庁内整理番号

Z-8618-4G  
Z-8618-4G

⑬ 公開 平成1年(1989)5月26日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 網目状シリカウイスカー・セラミックス多孔質体複合体の製造方法

⑮ 特 願 昭62-290725

⑯ 出 願 昭62(1987)11月19日

⑰ 発 明 者 安 藤 汀 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式  
会社内⑱ 発 明 者 加 藤 隆 史 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式  
会社内⑲ 発 明 者 青 木 秀 保 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式  
会社内

⑳ 出 願 人 日本特殊陶業株式会社 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

㉑ 代 理 人 弁理士 竹 内 守

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

網目状シリカウイスカー・セラミックス多孔  
質体複合体の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

金属珪素粉末をセラミックス多孔質体マトリックスに含浸させた成形体を、水蒸気露点25℃以下の酸素、水蒸気または過酸化水素を含有する還元性雰囲気ガスによって焼成することと特徴とする網目状シリカウイスカー・セラミックス多孔質体複合体の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、液体、気体の濾過、生化学反応触媒としてのバイオセラミック、液体クロマトグラフ用吸着シート等に使用する網目状構造を呈し、特に高い気孔率を呈する網目状シリカウイスカー・セラミックス多孔質体複合体の製造方法に関する。(従来技術)

従来、セラミックス多孔質体の製造には、大別

して次の3つの方法がある。

(イ) セラミックス粉末に、有機物等の加熱によって揮発、燃焼する物質を混入し、成形してから焼結する。

(ロ) セラミックス粉末に発泡剤物質を混入し、成形してから、焼結する。

(ハ) セラミックス粉末に水とバインダーを加え、泥漿スラリー状とし、該泥漿スラリーに気体を吹き込み多孔質体としたのち、成形、焼結する。

しかしながら、前述の製造法のうち、(イ) および(ロ) はセラミックスの焼結がセラミックスの種類により非酸化性雰囲気ガスで行われなければならないときは、有機物、発泡剤物質などが容易に分解しないため該セラミックス多孔質体に異物として残留しやすく、また、(ハ) は気孔の大きさが一定せずに揃わないといった欠点がある。

セラミックス多孔質体は焼結に際し、完全には焼結せずに、半焼結の状態にとどめるかまたはセラミックスの出発原料に混合して焼失、揮散すべき有機質の粉末、発泡剤物質が焼結後でも残存す

ることがあり、気孔率の限界や、また、製品の均一性も得にくい難点があった。

一方、セラミックス多孔質体はその気孔構造上の見地から

- ① 半焼結粒子相互間に形成される空隙
- ② ファイバーあるいはウイスキーの3次元的な絡み合いで形成される網目状空隙
- ③ スポンジ状空隙

に区分される。これらセラミックス多孔質体の空隙について、①では気孔が小さく、大きな気孔空隙率が得難いので、セラミックス多孔質体を濾過などの流体通過に使用する場合では、見かけの単位面積辺りの濾過抵抗が大きいため、濾過流量が少くなるか、或は圧力損失が大きくなる。②ではファイバーあるいはウイスキーの3次元的な絡み合いで構成されるセラミックス多孔質体自体では、これら相互間の結合力が乏しく、かかる成形体は機械的強度や耐圧性が不充分である。③では数100 $\mu\text{m}$ 程度以下の気孔が作り難いなどそれぞれ欠点がある。

化水素を含有する還元性ガス中で焼成することにより大きな気孔率と耐圧力性の優れた高い機械的強度を具えたセラミックス多孔質体を得ることで上記問題点を解決した。

(作用)

本発明においては、多孔質セラミックス内にシリカウイスキーを生成するメカニズムについては明白でないが、 $\text{SiO}_2$ 源として、金属珪素( $\text{Si}$ )を使用すると共に、水蒸気露点25℃以下の還元性雰囲気中において焼成する理由は、出発原料の金属珪素( $\text{Si}$ )が焼成雰囲気中の水蒸気によって $\text{SiO}$ から $\text{SiO}_2$ へと段階を経て酸化される。

この間、 $\text{Si} \rightarrow \text{SiO} \rightarrow \text{SiO}_2$ の平衡反応によって反応性の高い $\text{SiO}$ が $\text{SiO}_2$ に移行するが、そのとき無数の $\text{SiO}$ が結晶粒子を核とし、これから糸状に $\text{SiO}_2$ が成長し、最終的に網目状構造を形成するが、水蒸気露点を低くすれば、 $\text{SiO}_2$ の濃度が低い状態でウイスキーが成長し、網目状結晶構造を生成するものと考えられるが、

そこで、数10 $\mu\text{m}$ 程度以下の気孔径であっても濾過抵抗の低い、圧力損失が小さく耐圧力性の優れたセラミックス多孔質体が望まれていたが、本発明では、鋭意研究の結果、気孔率の大きいセラミックス多孔質体をマトリックスとして、ファイバーあるいはウイスキーの3次元的な絡み合いを該マトリックスの気孔内で構成させたウイスキー・セラミックス多孔質体の複合材料を作成して、従来のセラミックス多孔質体の欠陥を排除するに至った。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明では、従来の、多孔質セラミックスに比して格段と大きな気孔率と、耐圧力性の優れた高い機械的強度を具えた多孔質セラミックス網目状シリカウイスキー・セラミックス多孔質体複合体を廉価に提供しようとするものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、数10 $\mu\text{m}$ 乃至数100 $\mu\text{m}$ の気孔径を有するセラミックス多孔質体へ金属珪素を含ませ、ついでこれを酸素、水蒸気あるいは過酸

この反応は水蒸気露点が25℃以下に限定することによって、得られることが実験的に確かめられた。

マトリックスとなるセラミックス多孔質体の製造についてはいくつかの方法がある。例えば、(a)出発原料のセラミックス粉末を有機質ポリマーのバインダーを含んだ坯土で、アイソスタチックにプレスして成形したのち、焼結する方法。(b)出発原料のセラミックス粉末をスラリーとして、これをドクターブレード法によりグリーンシートにする方法。(c)泥漿スラリーを流し込み成形する方法。(d)坯土状としてローリング成型あるいはスラリーを噴霧乾燥によって造粒して行うプレス成型法。(e)出発原料セラミックス粉末に水と速乾性バインダーを混合して、セラミックス成形用スリップとし、3次元的な網状の構造を有する有機多孔質ポリマー例えば軟質ポリウレタンフォームを基体に、複数回付着して乾燥固化したものを焼成して、軟質ポリウレタンフォームは炭化して除去し、セラミックス多孔質体を作成する方法。など目的に応

じて、成形法を選択することが出来る。

また、この回の泥漿スラリー流し込み法では、石膏の型を用いるほか、抜き型的方式で吸水紙のようなポーラスな材料をライニングした成形型の抜き型孔内に泥漿状としたセラミックス原料を加圧下に注入充填して成形するとともに、吸水紙による成形品含有水分の脱水により成形品を硬化させ、成形型より取り出し、脱水、硬化、乾燥させた成形品を焼成する方法もある。

このセラミックス多孔質体のマトリックスに金属珪素を含浸するには、金属珪素を分散した泥漿スラリーにセラミックス多孔質体のセラミックス多孔質体のマトリックスを浸漬し、そのチャンバーを真空にて脱気し、マトリックス体の気孔内に充分金属珪素を充填し、この操作を複数回反復するのが最も望ましい方法である。

この含浸したマトリックス体を焼成するに際し、焼成温度は1250℃未満では網目状シリカウイスキアの成長が極めて遅く、また1420℃以上では金属珪素の溶融によってセラミックス気孔の閉塞がも

たらされ、多孔質体内部への還元性雰囲気ガスの拡散が阻害されるので好ましくない。

還元性雰囲気ガスの水蒸気露点は25℃以下が好ましく、特に、5～20℃の範囲が最も好ましい。露点温度25℃をこえるとウイスキー状シリカが生成し難く、かつセラミックスとの反応が顕著となるので、好ましくない。また、-25℃未満ではSiO<sub>2</sub>の生成が少なく網目状ウイスキーの成長が遅い。

(実施例)

つぎに、本発明の製造法を実施例によって具体的に説明する。

実施例 1.

(多孔質セラミックスの製造)

アルミナ (市販品、純度99.9%、100 g  
平均粒度0.5 μm)

ポリスチレンビーズ 30 g  
(平均粒径 120 μm)

水 60 ml

以上の混合物を内容積300 mlのポリエチレン

製容器へ15mmφのゴムライニング製の球石300 gと共に120 RPMで18時間混合して泥漿スラリーとした。

つぎに、この泥漿スラリーを石膏型に流し込みサイズ20mm×40mm×50mmの板状成形体を作成した。

つぎに、この板状成形体を電気炉にて1600℃、1時間焼成し、多孔質セラミックスを製造した。この多孔質セラミックスの平均気孔径は100 μm、気孔率は60%であった。

(金属珪素スラリーの調製)

金属珪素粉末 (市販品200 g 100 g  
メッシュパス)

第3級ブチルアルコール 60 ml

以上の混合物を内容積300 mlのポリエチレン製容器へ分散させて、15mmφのアルミナ磁器製の球石500 gと共に入れ、120 RPMで18時間混合して泥漿スラリーを作成した。

(多孔質セラミックスへの金属珪素の含浸)

先に製造したセラミックス多孔質体マトリック

スを金属珪素分散スラリーの中へ沈め、真空チャンバーに入れ真空脱気した後、大気圧に戻し、金属珪素をセラミックス多孔質体マトリックス体に含浸した。

(焼成)

金属珪素を含浸したアルミナ多孔質体を露点温度3℃の水素ガス雰囲気中で温度1360℃で1時間保持の条件で焼成した。

その結果、網目状のシリカウイスキーがアルミナ多孔質体内に形成された。

本発明によって製造された網目状シリカウイスキー・セラミックス多孔質体複合体は気孔内にシリカウイスキーの網目を形成することにより、網目状の結晶構造を呈しており、その結晶構造も代表例として第1図に挙げた走査型電子顕微鏡写真(倍率×500倍)および同じく第2図(倍率×2,000倍)のように立体的網目状を示していることが認められた。

(発明の効果)

本発明によって製造された網目状シリカウイ

カー・セラミックス多孔質体複合体は多孔質体セラミックスのマトリックスの気孔内にシリカの3次元的な網目状ウイスキーが形成されており、しかも該ウイスキーの絡み合いの中に充分な空隙が確保されているので、優れた流体透過製が期待される。

本発明によって比較的気孔が大きく、従って流体通過による圧力損失の少ない多孔質体セラミックス・マトリックスの気孔内にシリカウイスキーの3次元的な絡み合いによる網目を形成することによりウイスキーを気孔内にしっかりと保持することが可能となり、かかるシリカウイスキー・セラミックス複合体は耐圧力性に優れた低圧力損失の高効率のフィルター構造を形成することが可能となった。

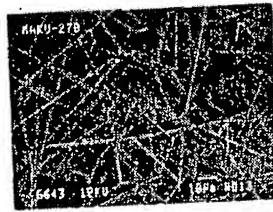
該網目を形成するウイスキーは一部マトリックスと焼結しているため、本発明の多孔質体セラミックス複合体は他の多孔質体セラミックスに比して高い抗折力を示すので、液体、気体の濾過、生化学反応触媒としてのバイオセラミック、液体

クロマトグラフ用吸着シート等熱交換等に使用する各種材料として有用である。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明による多孔質体の気孔内に形成されたシリカウイスキー（結晶）の網目構造を示す走査型電子顕微鏡写真（500倍）、第2図は同じく走査型電子顕微鏡写真（2,000倍）である。

代理人 弁理士 竹内 守



第1図



第2図